

④

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268226

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08G 77/24  
C08K 5/00  
C08L 83/08  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-070208

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2001

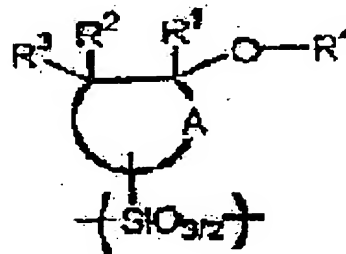
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN  
TAKAHASHI TOSHIKI  
WATANABE ATSUSHI  
ISHIHARA TOSHINOBU  
SASAKO MASARU  
ENDO MASATAKA  
KISHIMURA SHINJI  
OTANI MITSUTAKA  
MIYAZAWA SATORU  
TSUTSUMI KENTARO  
MAEDA KAZUHIKO

## (54) HIGH MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material having small absorption at the wavelength of F2 excimer laser light for exposure and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.

SOLUTION: The high molecular compound has repeating units of formula (1) (where A is a divalent organic group and forms a 4-20C cyclic hydrocarbon group together with C atoms which bond at both ends of A, the cyclic hydrocarbon group may be a bridged cyclic group and may contain a heteroatom; R1-R3 are each H, F, a 1-4C alkyl or a 1-4C fluorinated alkyl, at least one of R1-R3 contains F; and R4 is an acid labile group). The resist material is sensitive to high energy beams and is excellent in sensitivity and resolution at  $\leq 200$  nm, particularly  $\leq 170$  nm wavelength and in plasma etching resistance.



(1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本特許庁 (J P) (22) 公開特許公報 (A)

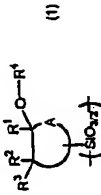
(11) 特許出願公開番号  
特開2002-268226  
(P2002-268226A)  
(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) IntCl.	識別記号	FI	7-70-1' (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
C08G 7/24		C08G 7/24	2H096
C08K 5/00		C08K 5/00	4J002
C08L 83/08		C08L 83/08	4J036
G03F 7/40	521	G03F 7/40	521

(21) 出願番号	特願2001-702081 (P2001-70208)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成13年3月13日 (2001.3.13)	信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 000005821	
		松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 000002200	
		セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字宇部5253番地 100073504	
		非理士 小島 隆司 (外1名)	

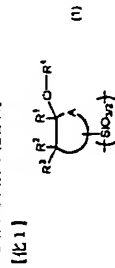
(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【要約】 (修正有)  
【解決手段】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。



【効果】 本レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下、特に170 nm以下の波長における感度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、これらの特性より、特にF<sup>+</sup>エッチャ

【特許請求の範囲】  
【請求項1】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。



【請求項2】 請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

【請求項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、(E) 溶剤阻上剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次に加熱処理後、フォトリソグラフィを施す工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項6において、パターン形成後、酸プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項8】 請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】  
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターン形成の微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波

パターンを形成するには2層レジスト法が使われていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアールカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシ基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

せる心配がないという特徴も併せ持つ。  
【00009】しめしなら、シリコン含有ポリマーは、  
薄膜化できる分だけ単層レジストに比べて透過率の面で  
は融材に有利であるが、それでも波長157nm露光に  
おける解像力を上げるためには根本的に透過率を上げる  
必要があった。

【0000】シリコン系化学構造が主型ゾルゲル材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンゲルであるポリベンゾシベンジルシロキサンゾルのフェーラル系構造の一部を-1,3-*cis*で保護したものをベンズ樹脂として使用し、これと被覆生体とを組み合わせ、F用シリコン系化学構造が主型ゾルゲル材料が主型、F用シリコン系化学構造が副型ゾルゲル材料が副型とした、ベンズ樹脂とF用シリコン系化学構造が主型ゾルゲル材料が主型、F用シリコン系化学構造が副型ゾルゲル材料が副型としたタイプのシリコン系化学構造をベースにした

【0011】本発明は上記要項に示えるためになされたもので、300nm以下、特にARF(193nm)、F<sub>2</sub>(157nm)、Kr<sub>2</sub>(146nm)、KrAr(134nm)、Ar<sub>2</sub>(126nm)などの真空紫外光に対する透過率とドライエッチング耐性に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを旨とする。

【0011】

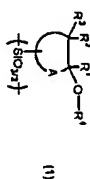
748号公報、特開平11-302382号公報、SPIE Vol. 3333-07 (1998) p6  
2)。また、重合含有アクリルモノマーを用いたポリマー含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、J. Photopolym Sci and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446)。

【展題】解決するための手段及び発明の高度化を行った本発明を、上記目的を達成した例を視覚的に示した結果、図は決定基で置換されたフッ素原子を有するソロオレフィンアノールコールペンダントされたソルセンキオキヤをベース樹脂として用いることによって、逆磁性キヤをベース樹脂として用いることによって、逆磁性とトリアエチルシリル官性の両方を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【00007】アクリルペンダント型の結晶含有ポリマーの欠点として、融解プロセスにおけるドライエッチング特性がセルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いという点から挙げられる。これは結晶含有率が低いこと、ポリマー主骨格の違いが理由とされているほか、シリカペンダント型は、現像液を上げにくく、現像液のぬれ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシラ

あ、  
 【0012】即ち、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅剤、ガラス材料及びバスターン形成方法を提供する。  
 前記項下：下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。  
 【化2】

(1)



01. 3678 p 214, p 241, p 562). しかしながら、200 m以下の波長においては、ゾウリン以上のラマン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不溶性塩基を含有するという点にも上記以外にもなされているが (SPIE vol. 1, 3678 p 420)、酸不溶性能力が低いため、環境安定性が低く、フォトグラフアルになり易いという欠点があった。

(式中、 $n$  は 2 箇の有限値であり、この  $n$  の両端がそれぞれ結合する炭素原子と共に、有価原子式であってもよい炭素原子を含んでもよい炭素数  $n \geq 2$  の鎖状の炭化水素基を形成する。 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、フッ素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、又は炭素数 1~6 のフッ素化されたアルキル基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$  は  $R^3$  の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。 $R^4$  は酸不安定である。) は酸不安定である。) は酸不安定である。) は酸不安定である。)

請求項 2: 請求項 1 記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【0000】それに対して、本出願人は硝化炭水素塩に生薬を増入した酸不安定塩を提案した（特開第1-134230号）。このものは、酸処理態に崩壊、1-トリアゾロチアールの発生などを防止するという長所をもっている。更に一つの硝化炭水素塩に生薬を2倍増入させたトリアエチチンに酸不安定性を付与すること、が例である。また、生薬原子間に炭素原子を付加させることで、生薬の発生を低下させ、生薬の増入を抑制させることに、A.P.での適応性を低下させ、生薬の発生を抑制させるに、

請求項 3 :  
 酸とするレジスト材料。  
 (A) 請求項 1 記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、  
 (C) 酸触媒剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。  
 請求項 4 : 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。  
 請求項 5 : 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。

又は4配線のレジスト材料。

請求項6：

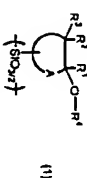
(1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) ないで加熱処理後、フोटオマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー紫外線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項7：請求項6において、パターン形成後、酸素ラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項8：請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものである。

【化3】



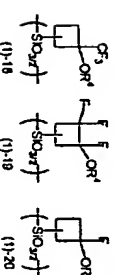
(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有括弧式であつてもよく、酸基、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい) 炭素数4~20、好ましくは4~16の炭状の炭化水素基を形成する。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、フッ素原子

子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の内少なくとも一つはフッ素原子を含む。 $R^4$ は限不安定基である。）

【0015】ここで、一般式(1)における繰り返し単位として、具体的には下記式(1) - 1 ~ (1) - 20 に示すものを挙げることができる。

【0016】  
【化4】

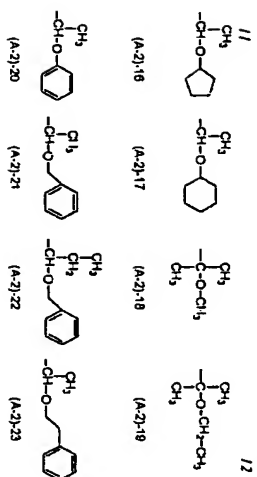
01



[0018] また、 $R^4$ の酸不安定基としては種々選定

されるが、特に下配式 (A-1)、(A-2) で示される基、下配式 (A-3) で示される炭素数 4~40 の三級アルキル基、炭素数 1~6 のトリアルキシル基、炭素数 4~20 のオキソアルキル基等であることが好ましい。



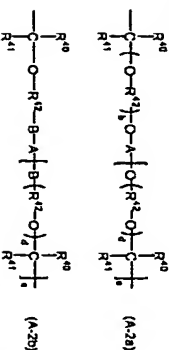


【0032】上配式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

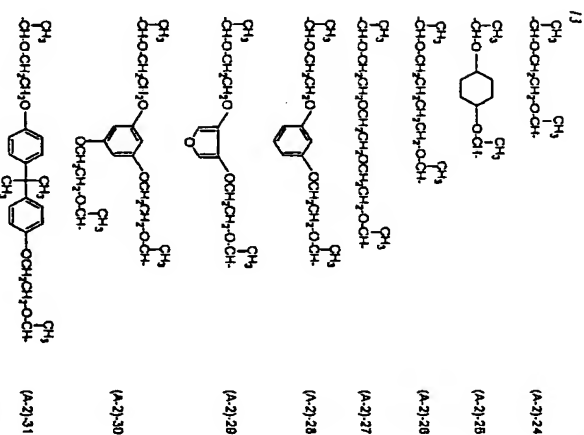
【0033】また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってペーヌ脂が分子間あるいは分子内架橋されている。

【0034】

【化11】



【0035】式中、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>40</sup>とR<sup>41</sup>は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。R<sup>42</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル



【0036】この場合、好ましくは、Aは2~4個の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルキルトリアル基、アルキルテトラアル基、炭素数6~30のアリール基であり、これらの基はヘテロ原子を介在しているとき、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されているとき、また、cは好ましくは1~3の整数である。

【0037】一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセチル基は、具体的には下記式(A-2c)~(A-2f)~(A-2g)~(A-2h)~(A-2i)~(A-2j)~(A-2k)~(A-2l)~(A-2m)~(A-2n)~(A-2o)~(A-2p)~(A-2q)~(A-2r)~(A-2s)~(A-2t)~(A-2u)~(A-2v)~(A-2w)~(A-2x)~(A-2y)~(A-2z)~(A-2aa)~(A-2ab)~(A-2ac)~(A-2ad)~(A-2ae)~(A-2af)~(A-2ag)~(A-2ah)~(A-2ai)~(A-2aj)~(A-2ak)~(A-2al)~(A-2am)~(A-2an)~(A-2ao)~(A-2ap)~(A-2aq)~(A-2ar)~(A-2as)~(A-2at)~(A-2au)~(A-2av)~(A-2aw)~(A-2ax)~(A-2ay)~(A-2az)~(A-2ba)~(A-2bb)~(A-2bc)~(A-2bd)~(A-2be)~(A-2bf)~(A-2bg)~(A-2bh)~(A-2bi)~(A-2bj)~(A-2bk)~(A-2bl)~(A-2bm)~(A-2bn)~(A-2bo)~(A-2bp)~(A-2bq)~(A-2br)~(A-2bs)~(A-2bt)~(A-2bu)~(A-2bv)~(A-2bw)~(A-2bx)~(A-2by)~(A-2bz)~(A-2ca)~(A-2cb)~(A-2cc)~(A-2cd)~(A-2ce)~(A-2cf)~(A-2cg)~(A-2ch)~(A-2ci)~(A-2cj)~(A-2ck)~(A-2cl)~(A-2cm)~(A-2cn)~(A-2co)~(A-2cp)~(A-2cq)~(A-2cr)~(A-2cs)~(A-2ct)~(A-2cu)~(A-2cv)~(A-2cw)~(A-2cx)~(A-2cy)~(A-2cz)~(A-2da)~(A-2db)~(A-2dc)~(A-2dd)~(A-2de)~(A-2df)~(A-2dg)~(A-2dh)~(A-2di)~(A-2dj)~(A-2dk)~(A-2dl)~(A-2dm)~(A-2dn)~(A-2do)~(A-2dp)~(A-2dq)~(A-2dr)~(A-2ds)~(A-2dt)~(A-2du)~(A-2dv)~(A-2dw)~(A-2dx)~(A-2dy)~(A-2dz)~(A-2ea)~(A-2eb)~(A-2ec)~(A-2ed)~(A-2ee)~(A-2ef)~(A-2eg)~(A-2eh)~(A-2ei)~(A-2ej)~(A-2ek)~(A-2el)~(A-2em)~(A-2en)~(A-2eo)~(A-2ep)~(A-2eq)~(A-2er)~(A-2es)~(A-2et)~(A-2eu)~(A-2ev)~(A-2ew)~(A-2ex)~(A-2ey)~(A-2ez)~(A-2fa)~(A-2fb)~(A-2fc)~(A-2fd)~(A-2fe)~(A-2ff)~(A-2fg)~(A-2fh)~(A-2fi)~(A-2fj)~(A-2fk)~(A-2fl)~(A-2fm)~(A-2fn)~(A-2fo)~(A-2fp)~(A-2fq)~(A-2fr)~(A-2fs)~(A-2ft)~(A-2fu)~(A-2fv)~(A-2fw)~(A-2fx)~(A-2fy)~(A-2fz)~(A-2ga)~(A-2gb)~(A-2gc)~(A-2gd)~(A-2ge)~(A-2gf)~(A-2gg)~(A-2gh)~(A-2gi)~(A-2gj)~(A-2gk)~(A-2gl)~(A-2gm)~(A-2gn)~(A-2go)~(A-2gp)~(A-2gq)~(A-2gr)~(A-2gs)~(A-2gt)~(A-2gu)~(A-2gv)~(A-2gw)~(A-2gx)~(A-2gy)~(A-2gz)~(A-2ha)~(A-2hb)~(A-2hc)~(A-2hd)~(A-2he)~(A-2hf)~(A-2hg)~(A-2hi)~(A-2hj)~(A-2hk)~(A-2hl)~(A-2hm)~(A-2hn)~(A-2ho)~(A-2hp)~(A-2hq)~(A-2hr)~(A-2hs)~(A-2ht)~(A-2hu)~(A-2hv)~(A-2hw)~(A-2hx)~(A-2hy)~(A-2hz)~(A-2ia)~(A-2ib)~(A-2ic)~(A-2id)~(A-2ie)~(A-2if)~(A-2ig)~(A-2ih)~(A-2ii)~(A-2ij)~(A-2ik)~(A-2il)~(A-2im)~(A-2in)~(A-2io)~(A-2ip)~(A-2iq)~(A-2ir)~(A-2is)~(A-2it)~(A-2iu)~(A-2iv)~(A-2iw)~(A-2ix)~(A-2iy)~(A-2iz)~(A-2ja)~(A-2jb)~(A-2jc)~(A-2jd)~(A-2je)~(A-2jf)~(A-2jg)~(A-2jh)~(A-2ji)~(A-2jj)~(A-2jk)~(A-2jl)~(A-2jm)~(A-2jn)~(A-2jo)~(A-2jp)~(A-2jq)~(A-2jr)~(A-2js)~(A-2jt)~(A-2ju)~(A-2jv)~(A-2jw)~(A-2jx)~(A-2jy)~(A-2jz)~(A-2ka)~(A-2kb)~(A-2kc)~(A-2kd)~(A-2ke)~(A-2kf)~(A-2kg)~(A-2kh)~(A-2ki)~(A-2kj)~(A-2kk)~(A-2kl)~(A-2km)~(A-2kn)~(A-2ko)~(A-2kp)~(A-2kq)~(A-2kr)~(A-2ks)~(A-2kt)~(A-2ku)~(A-2kv)~(A-2kw)~(A-2kx)~(A-2ky)~(A-2kz)~(A-2la)~(A-2lb)~(A-2lc)~(A-2ld)~(A-2le)~(A-2lf)~(A-2lg)~(A-2lh)~(A-2li)~(A-2lj)~(A-2lk)~(A-2ll)~(A-2lm)~(A-2ln)~(A-2lo)~(A-2lp)~(A-2lq)~(A-2lr)~(A-2ls)~(A-2lt)~(A-2lu)~(A-2lv)~(A-2lw)~(A-2lx)~(A-2ly)~(A-2lz)~(A-2ma)~(A-2mb)~(A-2mc)~(A-2md)~(A-2me)~(A-2mf)~(A-2mg)~(A-2mh)~(A-2mi)~(A-2mj)~(A-2mk)~(A-2ml)~(A-2mm)~(A-2mn)~(A-2mo)~(A-2mp)~(A-2mq)~(A-2mr)~(A-2ms)~(A-2mt)~(A-2mu)~(A-2mv)~(A-2mw)~(A-2mx)~(A-2my)~(A-2mz)~(A-2na)~(A-2nb)~(A-2nc)~(A-2nd)~(A-2ne)~(A-2nf)~(A-2ng)~(A-2nh)~(A-2ni)~(A-2nj)~(A-2nk)~(A-2nl)~(A-2nm)~(A-2nn)~(A-2no)~(A-2np)~(A-2nq)~(A-2nr)~(A-2ns)~(A-2nt)~(A-2nu)~(A-2nv)~(A-2nw)~(A-2nx)~(A-2ny)~(A-2nz)~(A-2oa)~(A-2ob)~(A-2oc)~(A-2od)~(A-2oe)~(A-2of)~(A-2og)~(A-2oh)~(A-2oi)~(A-2oj)~(A-2ok)~(A-2ol)~(A-2om)~(A-2on)~(A-2oo)~(A-2op)~(A-2oq)~(A-2or)~(A-2os)~(A-2ot)~(A-2ou)~(A-2ov)~(A-2ow)~(A-2ox)~(A-2oy)~(A-2oz)~(A-2pa)~(A-2pb)~(A-2pc)~(A-2pd)~(A-2pe)~(A-2pf)~(A-2pg)~(A-2ph)~(A-2pi)~(A-2pj)~(A-2pk)~(A-2pl)~(A-2pm)~(A-2pn)~(A-2po)~(A-2pp)~(A-2pq)~(A-2pr)~(A-2ps)~(A-2pt)~(A-2pu)~(A-2pv)~(A-2pw)~(A-2px)~(A-2py)~(A-2pz)~(A-2qa)~(A-2qb)~(A-2qc)~(A-2qd)~(A-2qe)~(A-2qf)~(A-2qg)~(A-2qh)~(A-2qi)~(A-2qj)~(A-2qk)~(A-2ql)~(A-2qm)~(A-2qn)~(A-2qo)~(A-2qp)~(A-2qq)~(A-2qr)~(A-2qs)~(A-2qt)~(A-2qu)~(A-2qv)~(A-2qw)~(A-2qx)~(A-2qy)~(A-2qz)~(A-2ra)~(A-2rb)~(A-2rc)~(A-2rd)~(A-2re)~(A-2rf)~(A-2rg)~(A-2rh)~(A-2ri)~(A-2rj)~(A-2rk)~(A-2rl)~(A-2rm)~(A-2rn)~(A-2ro)~(A-2rp)~(A-2rq)~(A-2rr)~(A-2rs)~(A-2rt)~(A-2ru)~(A-2rv)~(A-2rw)~(A-2rx)~(A-2ry)~(A-2rz)~(A-2sa)~(A-2sb)~(A-2sc)~(A-2sd)~(A-2se)~(A-2sf)~(A-2sg)~(A-2sh)~(A-2si)~(A-2sj)~(A-2sk)~(A-2sl)~(A-2sm)~(A-2sn)~(A-2so)~(A-2sp)~(A-2sq)~(A-2sr)~(A-2ss)~(A-2st)~(A-2su)~(A-2sv)~(A-2sw)~(A-2sx)~(A-2sy)~(A-2sz)~(A-2ta)~(A-2tb)~(A-2tc)~(A-2td)~(A-2te)~(A-2tf)~(A-2tg)~(A-2th)~(A-2ti)~(A-2tj)~(A-2tk)~(A-2tl)~(A-2tm)~(A-2tn)~(A-2to)~(A-2tp)~(A-2tq)~(A-2tr)~(A-2ts)~(A-2tt)~(A-2tu)~(A-2tv)~(A-2tw)~(A-2tx)~(A-2ty)~(A-2tz)~(A-2ua)~(A-2ub)~(A-2uc)~(A-2ud)~(A-2ue)~(A-2uf)~(A-2ug)~(A-2uh)~(A-2ui)~(A-2uj)~(A-2uk)~(A-2ul)~(A-2um)~(A-2un)~(A-2uo)~(A-2up)~(A-2uq)~(A-2ur)~(A-2us)~(A-2ut)~(A-2uu)~(A-2uv)~(A-2uw)~(A-2ux)~(A-2uy)~(A-2uz)~(A-2va)~(A-2vb)~(A-2vc)~(A-2vd)~(A-2ve)~(A-2vf)~(A-2vg)~(A-2vh)~(A-2vi)~(A-2vj)~(A-2vk)~(A-2vl)~(A-2vm)~(A-2vn)~(A-2vo)~(A-2vp)~(A-2vq)~(A-2vr)~(A-2vs)~(A-2vt)~(A-2vu)~(A-2vv)~(A-2vw)~(A-2vx)~(A-2vy)~(A-2vz)~(A-2wa)~(A-2wb)~(A-2wc)~(A-2wd)~(A-2we)~(A-2wf)~(A-2wg)~(A-2wh)~(A-2wi)~(A-2wj)~(A-2wk)~(A-2wl)~(A-2wm)~(A-2wn)~(A-2wo)~(A-2wp)~(A-2wq)~(A-2wr)~(A-2ws)~(A-2wt)~(A-2wu)~(A-2wv)~(A-2ww)~(A-2wx)~(A-2wy)~(A-2wz)~(A-2xa)~(A-2xb)~(A-2xc)~(A-2xd)~(A-2xe)~(A-2xf)~(A-2xg)~(A-2xh)~(A-2xi)~(A-2xj)~(A-2xk)~(A-2xl)~(A-2xm)~(A-2xn)~(A-2xo)~(A-2xp)~(A-2xq)~(A-2xr)~(A-2xs)~(A-2xt)~(A-2xu)~(A-2xv)~(A-2xw)~(A-2xx)~(A-2xy)~(A-2xz)~(A-2ya)~(A-2yb)~(A-2yc)~(A-2yd)~(A-2ye)~(A-2yf)~(A-2yg)~(A-2yh)~(A-2yi)~(A-2yj)~(A-2yk)~(A-2yl)~(A-2ym)~(A-2yn)~(A-2yo)~(A-2yp)~(A-2yq)~(A-2yr)~(A-2ys)~(A-2yt)~(A-2yu)~(A-2yv)~(A-2yw)~(A-2yx)~(A-2yy)~(A-2yz)~(A-2za)~(A-2zb)~(A-2zc)~(A-2zd)~(A-2ze)~(A-2zf)~(A-2zg)~(A-2zh)~(A-2zi)~(A-2zj)~(A-2zk)~(A-2zl)~(A-2zm)~(A-2zn)~(A-2zo)~(A-2zp)~(A-2zq)~(A-2zr)~(A-2zs)~(A-2zt)~(A-2zu)~(A-2zv)~(A-2zw)~(A-2zx)~(A-2zy)~(A-2zz)

【0038】式(A-3)に示される三級アルキル基と

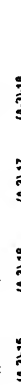
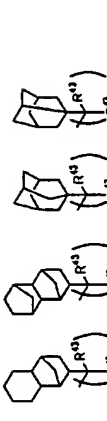
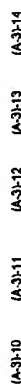
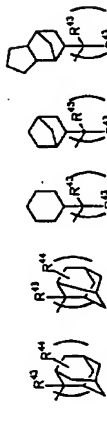
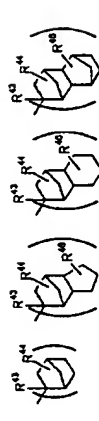
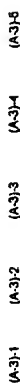
【化12】



【化13】

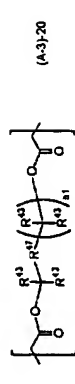
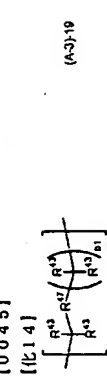




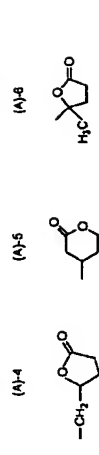
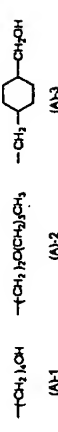


【0043】式(A-3) - 1 - (A-3) - 18中、 $R^{4*}$ は同一又は異国の炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。 $R^{4*}$ は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{4*}$ は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0044】更に下記式(A-3)~19、(A-3)~20に示すように、2個以上のアルキレン基、アリーレン基が架橋されていても、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)~19、(A-3)~20中、R<sup>4</sup>は前述と同様、R<sup>4</sup>は炭素数1~2.0の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニル基等のアリーレン基を示し、酸基原子と硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。b1は1~3の整数である。



17



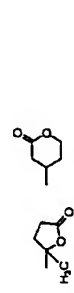
【0049】また、酸不安定基として用いられる各アル

キル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルメチルシリル基等が挙げられる。

【0050】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

115001

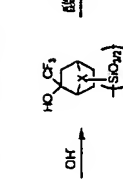
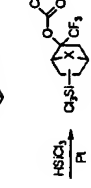
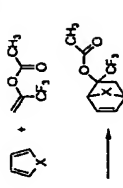
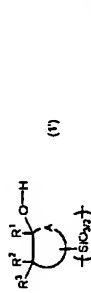
1961



【0052】本発明の高分子化合物は、上記式(1)の単位に加えて、下記一般式(1')で示される繰り返し単位を有することができる。

{0053}

【化17】



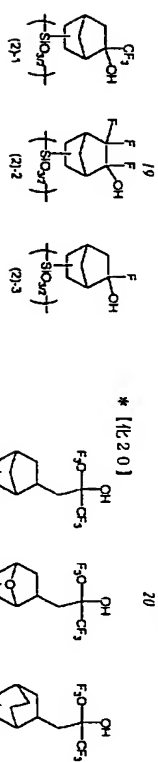
ここで、Xは単結合、あるいはメチレン基、エチレン基、酸素原子、硫黄原子である。

【0057】本発明の高分子化合物は、式(1)の単位に加え、アルカリ溶解性、透明性、密着性などの向上のために下記式(2)～(4)～(2)～24に示されるフッ

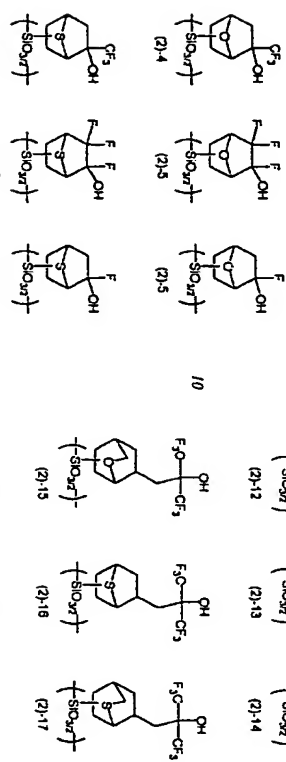
ために下記式(2)・-1~(2)-24に示されるフッ 50

20

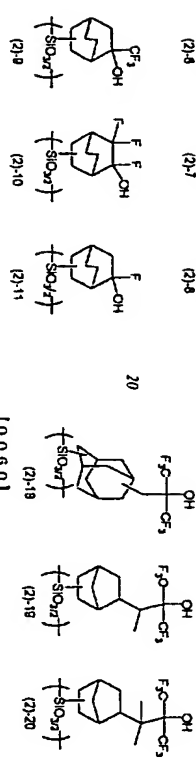
\* [化20]



10



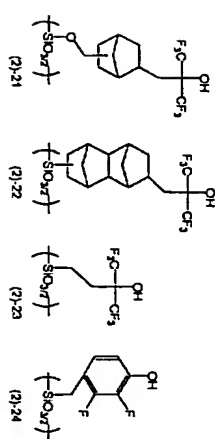
20



[0069]

[0060]

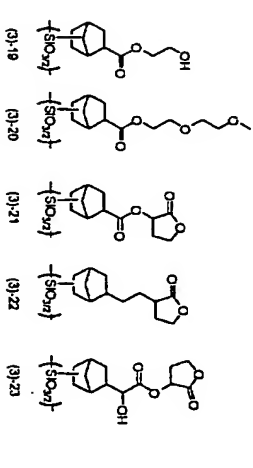
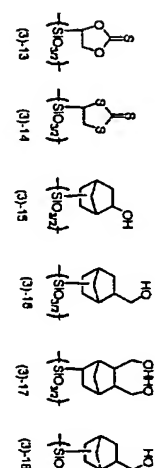
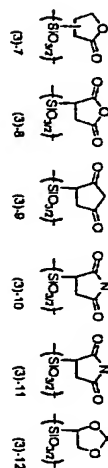
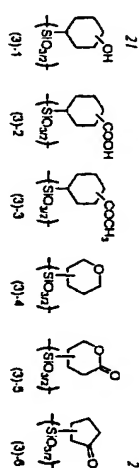
[化21]



【0061】更に、密着性や、7ルカリ溶解性を向上する  
ために、下記式(3) - 1 ~ (3) - 8 に示される  
親水性基を含んだ繰り返し単位を導入することもでき

る。  
【0062】  
[化22]

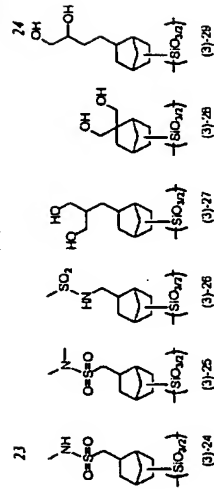
22



[0063]

[化23]

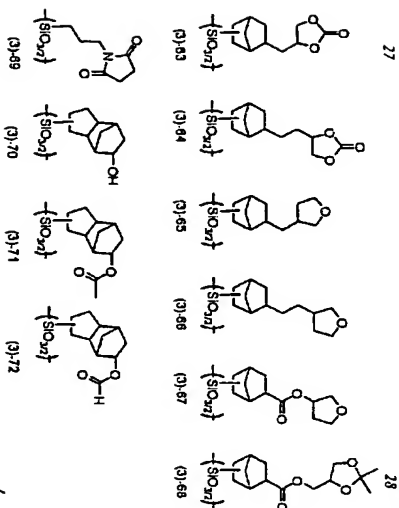
(13)



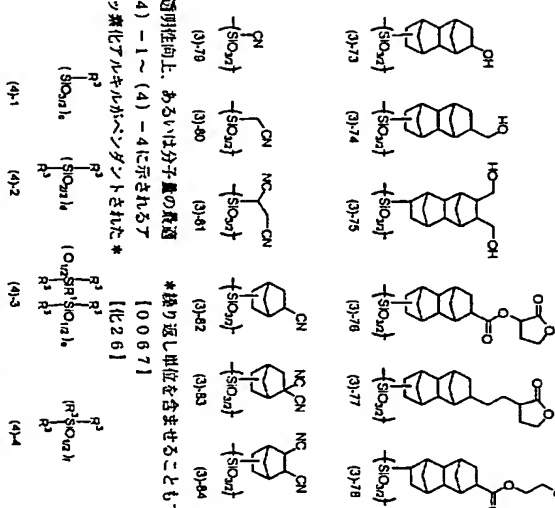
[0084]

[0065]

[125]



【10066】更に、透明性向上、あるいは分子量の最適化のために下記式(4) - 1 ~ (4) - 4 に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキルベンゼントされた\*



\*繰り返し単位を含ませることもできる。

100671

[K26]

【0068】(式中、 $R^2$ は炭素数1~20の直鎖状、分枝状もしくは環状の非置換又は置換の炭素数1~10のアルキル基であり、置換のアルキル基としては、フッ素化されたアルキル基が挙げられる。 $c \sim 1$ は、 $0.5 \leq c < 1$ 、 $0.5d < 1$ 、 $0.5e < 1$ 、 $0.5f < 1$ の範囲である。)

【0069】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000~100,000、好ましくは1,500~50,000である。

【0070】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この

場合、本発明の化学物質が型レジスト材料は、(A) 上記高分子化合物からなるベーズ樹脂、(B) 酸発生剤、(C) 有機溶剤を含み、更に好ましくは (D) 溶剤阻止剤、(E) 塩基性化合物を含むものである。

કેન્સર

【0071】ここで、本発明のレジスト材料で使

る酸発生剤としては、下記一般式(6)のオニウム塩、

式(7)のジアソメタン誘導体、式(8)のグリオキジ

△誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導

ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エ

ステル誘導体、イミドールホルネート誘導体等が主

いふはる。

25

(3)

【10072】(R<sup>+</sup>), c-M-K-  
(但し, R<sup>+</sup>は同一でも異なってもよい収率基)  
～12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素  
6～12のアリール基又は炭素数7～12のアルキル  
基を教し, M<sup>+</sup>はヨビニウム、スルホニウムを教し  
K<sup>-</sup>は非求核性対向アニオンを教し, cは2又は3であ  
る。)

フエニル基、エチルフエニル基、4-ロート-フエニル  
フエニル基、4-ブチルフエニル基、ジブチルフエニル  
基等のアルキルフエニル基が挙げられる。ハロゲン化ア  
ミールのアルキルフエニル基が挙げられる。クロロフエニル  
基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフエニル基等  
が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェ  
ネチル基等が挙げられる。

**[0076]**

[1528]

$$R^1-SO_2-O-N=C(R^a)-C(R^b)=N-O-SO_2-R^4 \quad (10)$$

蕉、P-メトキシベンジル基、P-メトキシベンジル基、O-メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、P-tert-ブトキシベンジル基、tert-ブトキシベンジル基等のアルコキシベンジル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、シクロペンチル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基として

(但し、 $R^{0,4}$ 、 $R^{0,5}$ 、 $R^{0,6}$ は投資数1〜12の直鎖状、分枝状は環状のアルキル基又は、ハロゲン化アルキル基、炭素数6〜12のアリール基又は、ハロゲン化アリール基又はは投資数7〜12のアルキル基を要す。また、 $R^{0,5}$ 、 $R^{0,6}$ は互に結合して環状構造を形成してもよい、環状構造を形成する場合、 $R^{0,5}$ 、 $R^{0,6}$ はそれぞれ投資数1〜6の直鎖状又は分枝状のアルキル基を要す。)

20 [0077]

求核性対向イオンとしては塩化水素、臭化水素等のハライドイオン、トリブレート、1, 1, 1-トリフルオロエタノールホネート、ナトリウムアトタンソールホネート等のアルキルアルキルホネート、トリエチルホネート等のアルキルホネート、ベンジルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンホネート等のアリールホネート、メシレート、アトタンソールホネートのアルキルホネートが挙げられる。

ロゲン化アリール基、アリール基、ハロゲン化アリール基、フタルキ基としては、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のアルキル基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシル基が挙げられる。

【0078】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジエチルエーテル、トリフルオロメタンスルホン酸（perfluorotriethylsulfonic acid）エチルエーテル、perfluorotriethylsulfonic acid エ

【0074】  
【化27】

$$R^{a2}-SO_2-\overset{N_2}{\underset{||}{C}}-BO_2-R^{b3} \quad (7)$$

(但し、R52、R53は同一でも異なっているもよい)  
炭素数1~12の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基  
又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール  
基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラ  
ルキル基を要す。)

[10075]  $R^{5,2}$ ,  $R^{5,3}$  のアルキル基としてはメチ

ル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トシエンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基<sup>2</sup>, 2, 2-トリフルオロエチル基<sup>3</sup>, 2, 2, 2-トリフルオロプロピル基<sup>4</sup>, 2, 2, 2-トリフルオロイソプロピル基<sup>5</sup>, フッ素置換アルキル基<sup>6</sup>, クロロ置換アルキル基<sup>7</sup>, ブロム置換アルキル基<sup>8</sup>, イソシアナート基<sup>9</sup>, シアン基<sup>10</sup>, ニトロ基<sup>11</sup>, アミノ基<sup>12</sup>, アルコキシ基<sup>13</sup>, アリール基<sup>14</sup>, フェニル基<sup>15</sup>, p-メトキシフェニル基<sup>16</sup>, m-メトキシフェニル基<sup>17</sup>, o-メトキシフェニル基<sup>18</sup>, エトキシフェニル基<sup>19</sup>, n-ブトキシフェニル基<sup>20</sup>, i-ブトキシフェニル基<sup>21</sup>, tert-ブトキシフェニル基<sup>22</sup>, p-tert-ブトキシフェニル基<sup>23</sup>, m-tert-ブトキシフェニル基<sup>24</sup>, o-tert-ブトキシフェニル基<sup>25</sup>, 4-メチルフェニル基<sup>26</sup>, 3-メチルフェニル基<sup>27</sup>, 2-メチルフェニル基<sup>28</sup>

30

符號 2002-268220









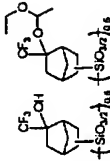


47

間焼成した。反応液を減圧蒸留し、下記式で示される2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5-(6)-ノルボルニルセスキオキサン(10)を加えて15分攪拌し、有機溶媒を留去した。酢酸エチル(100ml)を加え、水(20ml×5)で洗浄した後、溶媒を留去し、真空下40℃で15時間乾燥し、淡黄色透明の固形物(5.25g)を得た。NMR(10112) [化32]



[01113] [合成例2] 2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5-(6)-ノルボルニルセスキオキサン(10)を加えて15分攪拌し、有機溶媒を留去した。酢酸エチル(100ml)を加え、水(20ml×5)で洗浄した後、溶媒を留去し、真空下40℃で15時間乾燥し、淡黄色透明の固形物(5.25g)を得た。NMR(10112) [化32]



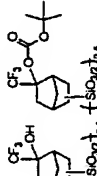
ポリマー (II)

[01117] [合成例4] ポリマー (II)

合成例2で得た2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5-(6)-ノルボルニルセスキオキサン(5.00g)を、テトラヒドロフラン(50ml)に溶解し、トリエチルアミン(4.38g)を加えた後、40℃で2時間攪拌し、水(10ml)を加えて室温で1時間攪拌し、有機溶媒を留去し、淡黄色透明の固形物(5.80g)を得た。NMRとGPC分析の結果、この生成物は下記式で示される重量平均分子量4,500、分子重量分散度1.11のポリマー(11)であることが確認された。

[01118]

[化35]



ポリマー (II)

[01119] [比較合成例1] ポリマー (III)

下記式で示される4-ヒドロキシベンジルセスキオキサンを用い、合成例3と同様の操作により、下記式で示されるポリマー(III)の合成を行った。GPC分析の結果、重量平均分子量は4,600、分子重量分散度は1.08であった。

[01120]

[化36]



[01115] [合成例3] ポリマー (I)

合成例2で得た2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-5-(6)-ノルボルニルセスキオキサン(5.00g)を、テトラヒドロフラン(50ml)に溶解し、トリエチルアミン(3.30g)を加え、氷冷下に攪拌しつつ1-クロロエチルエーテル(1.87

50

\* [0121] 評価例

[ポリマー透過率測定] 得られたポリマー1gをプロピレンリコルモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF<sub>2</sub>基板にスピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー層をMgF<sub>2</sub>基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

[0122]

\* [表1]

ポリマー (III)	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
ポリマー (I)	95	96	78
ポリマー (II)	95	97	72
ポリマー (III)	95	7	26

[0123] [図ドライエッチング性試験] 上で得られたポリマー2gをプロピレンリコルモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をスピンコートでシリコンウェハーに塗布して、100℃で90秒間ベークして300nm厚みのポリマー膜を作成した。次にポリマー膜を作成したウェハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の厚さを求めた。

[表2]

[0124] (1) O<sub>2</sub>ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの厚さを求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

[表3]

[0125]

[表4]

[0128] エッチング試験結果を表4に示す。

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

[表4]

51

で30秒間画像を行って、ボジ型のパターンを得た。

【0130】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表5に示す。

評価方法：0.25μmのラインパースペスを1：

1で解像する露光量を露光露光量（EOP）として、こ\*

\*の露光量において分離しているラインパースペスの最小幅を評価レジストの解像度とした。

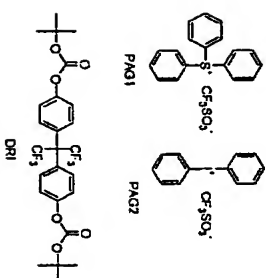
【0131】

【表5】

レジスト (重量部)	露光材料 (重量部)	露光 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
レジスト(1)	PAQ1	H7747V	POMEA	31	0.17
レジスト(2)	PAQ1	H7747V	POMEA	33	0.17
レジスト(3)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(4)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(5)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(6)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(7)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(8)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(9)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(10)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(11)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(12)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(13)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(14)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(15)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(16)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(17)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(18)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(19)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17
レジスト(20)	PAQ1	H7747V	POMEA	35	0.17

【0132】

【化37】



用いたレジスト材料は、従来提案されているベンジルスルホニウム塩と同等の解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れたドライエッチング性を有していることがわかった。更にVUV領域での透過率が非常に高く、フォトリソグラフィ、あるいはAFリソグラフィにおいても有望な材料であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

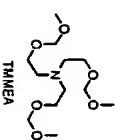
【図2】塩系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

30

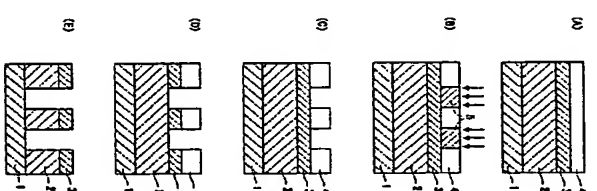
【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有膜層
- 4 レジスト層
- 5 露光
- 6 被加工基板

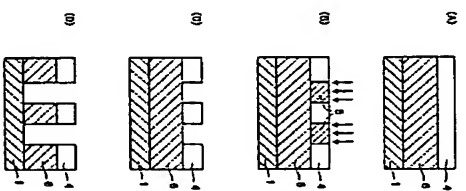
【0133】上記の結果より、本発明の高分子化合物を



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/027

識別記号

F I

H01L 21/30

フロッピー (参考)

(72) 発明者

島山 潤

(72) 発明者

大谷 充孝

(72) 発明者

高橋 俊明

(72) 発明者

宮澤 寛

(72) 発明者

渡辺 洋

(72) 発明者

堤 憲太郎

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

前田 一彦

(72) 発明者

石原 俊彦

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

(72) 発明者

新田 健一

(72) 発明者

セントラル化学工業株式会社

特開2002-268226

(29)

Fターム(参考) 2H025 A01 A09 AB16 AC04 AC06  
AC08 AD03 BE00 BE10 B600  
C033 C041 C020 FA17 FA41  
2H006 A05 BA11 EA04 EA06 FA01  
GA08 HA24  
4J002 CP051 CP081 DF008 EB017  
EB117 EC036 ED026 ED036  
EH036 EH156 EJ029 EJ039  
EJ049 EJ069 EN028 EN038  
EN048 EN068 EN078 EU028  
EU048 EU078 EU118 EU128  
EU138 EU148 EU228 EV247  
EV297 EV328 FD207 GP03  
4J035 BA12 CA071 CA16N CA16Z  
EA01 LA03 LB16

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**